

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005829

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl. C08G 59/68
C08K 5/55
C08L 35/00

(21)Application number : 09-162457

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1997

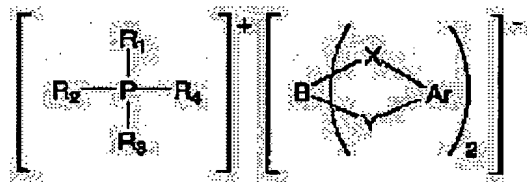
(72)Inventor : GO YOSHIYUKI
MIYAKE SUMIYA
NAGATA HIROSHI
OKUBO AKIKO
KOBAYASHI MINORU

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition stable for a long period of time at a normal temperature, rapidly curing in molding by heating, useful as electric and electronic parts, by including a specific tetrasubstituted phosphonium tetrasubstituted borate.

SOLUTION: This composition contains a tetrasubstituted phosphonium tetrasubstituted borate of formula I (R1 to R4 are each independently a monofunctional aliphatic group or an organic group containing an aromatic ring or a heterocycle; Ar is an aromatic ring formula substituent groups X and Y in the molecule, etc.; X and Y are each a group in which a monofunctional proton releases a proton, and the substituent groups X and Y in the same molecule are bound with a boron atom to form a chelate ring) [e.g. tetraphenylphosphonium-bis(catecholato) borate].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-5829

(43)公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51)IntCl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

C 0 8 K 5/55

C 0 8 K 5/55

C 0 8 L 35/00

C 0 8 L 35/00

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-162457

(22)出願日 平成9年(1997) 6月19日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 郷 義幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 永田 寛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

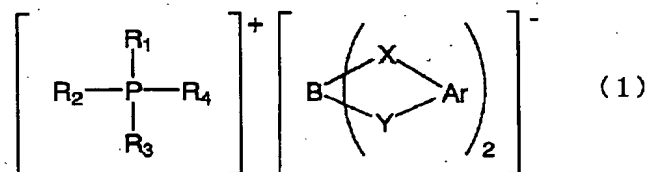
(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 常温においては長期間にわたって安定に保存することが可能で、成形時の加熱により速やかに硬化して、良好な硬化性及び高品質の成形品を与えることのできる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、マレイミド樹脂などの潜伏性触媒として、一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートを配合する。

【化1】

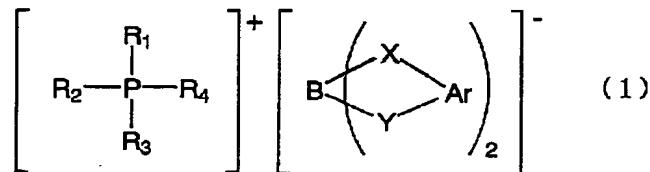


式中、 $R_1 \sim R_4$ は、芳香環若しくは複素環を有する有機基又は1価の脂肪族基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。Arは、置換基X、Yを分子内に有する2価の芳香環若しくは複素環を含む基であ

る。また、XおよびYは、1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一Ar分子内の置換基X、Yがホウ素原子と結合してキレート環を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂の硬化を促進させる潜伏性触媒として、一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホ



式中、 $R_1 \sim R_4$ は、芳香環若しくは複素環を有する有機基又は1価の脂肪族基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。Arは、置換基X、Yを分子内に有する芳香環若しくは複素環を含む基である。また、XおよびYは、1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一Ar分子内の置換基X、Yがホウ素原子と結合してキレート環を形成する。

【請求項2】 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂及びマレイミド樹脂からなる群から選択される、1種または2種以上の樹脂系であることを特徴とする、請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートの内、 $X - Ar - Y$ で表されるプロトン供与体がプロトンを2個放出してなる基が、多官能芳香族カルボン酸または多価フェノール化合物がプロトンを2個放出してなる基である、請求項1もしくは請求項2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、常温においては長期間にわたって安定に保存することが可能であり、また、成形時に加熱したときには速やかに硬化し、良好な成形性及び高品質の成形品を与えることができ、特に電気電子部品用として有用な樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱硬化性樹脂は、一般的には成形時における樹脂の硬化を速めるために、触媒を配合して用いる。例えば、エポキシ樹脂の場合、硬化触媒としては、アミン類、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンなどの含窒素複素環式化合物、オルガノシリコン系化合物、オルガノホスフィン系化合物、第4級アンモニウム、ホスホニウムあるいはアルソニウム化合物など、種々の化合物が使用されている。

【0003】また、マレイミド系樹脂は加熱のみでラジカル硬化させることもできるが、硬化により得られる成形品の性質は、一般には触媒を用いて硬化したものの方が良好である。マレイミド系樹脂の硬化触媒としては、アゾ化合物、有機過酸化物のようなラジカル重合開始剤、アミン類、イミダゾール系化合物、オルガノホス

ニウムテトラ置換ボレートを配合してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化1】

イン系化合物、第4級アンモニウム、あるいはホスホニウム化合物のようなイオン触媒など、種々の化合物が用いられている。

【0004】通常使用される触媒は、常温などの比較的低い温度においても硬化促進効果を示すことが多いため、例えば、樹脂と他の配合成分とを混合する際の加熱又は発熱によって、樹脂の硬化を進行させるほか、混合したのち樹脂組成物を常温で保存する間にも硬化反応を進行させるために、樹脂組成物の品質の低下を生じやすい。従って、このような触媒を用いる際には、諸成分との混合時の品質管理を厳重にし、しかも保存や運搬にあたっては低温に保ち、さらに成形条件等の厳密な管理が必要であり、作業上の煩雑さが避けられなかった。

【0005】そのため近年は、常温のような比較的低温では樹脂の硬化反応を進行させず、成形時に加熱された際のみ硬化反応を促進する、いわゆる潜伏性触媒を開発するための多くの研究がなされている。触媒の潜伏化手法の1つとして、触媒の活性点をイオン対化し、保護基でキャップする潜伏性触媒がある。例えば、特開昭51-24399号公報には、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが、常温保存性及び硬化性改善に対して有効であることが記載されている。しかし、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートは、カチオン性のテトラフェニルホスホニウム基とアニオン性のテトラフェニルボレート基のイオン結合が強力で、融点は300℃以上となり、熱硬化性樹脂組成物に混練しても、均一に分散させることができないため、触媒活性が低くなり、成形時に良好な硬化反応性を発現することができない。

【0006】これに対して、アニオン部とカチオン部のイオン結合が程良い強さであり、潜伏性触媒として常温安定性と成形時硬化性が両立した好ましい挙動を示す、熱硬化性樹脂にドライブレンド可能な触媒の研究がなされ、特公平5-76490号公報には、潜伏性触媒として、テトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートが提案されている。この化合物のボロン側の置換基は炭化水素基で、そのうちの少なくとも1個は炭素数1～6個のアルキル基である。また、特開平8-295721号公報には、ボロン側がテトラ有機酸ボレートである、テトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレート、およびその合成方法が提案されている。特公平5-76490号公報と

同様に、潜伏性触媒として常温での保存安定性と成形時硬化性が両立した、好ましい挙動を示すとされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、常温において長期間にわたって安定に保存することが可能であり、また同時に、成形時の加熱によって優れた硬化性を発揮し、良好な成形性及び高品質の成形品を与えることができる、熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

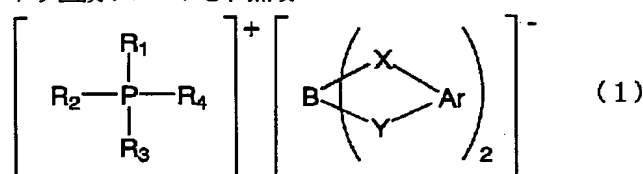
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記のような問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造のテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレート、熱硬

化性樹脂に配合することにより、常温においては優れた保存安定性を、加熱成形時には優れた硬化性を示し、且つその最終硬化物は、高品質の成形品を与えることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂などからなる群から選択される少なくとも1種、または2種以上の熱硬化性樹脂の、潜伏性触媒として、一般式〔1〕で示されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートを配合してなることを特徴とする。

【0010】

〔化1〕



式中、 $R_1 \sim R_4$ は、芳香環若しくは複素環を有する有機基又は1価の脂肪族基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。Arは、置換基X、Yを分子内に有する芳香環若しくは複素環を含む基である。XおよびYは1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一Ar分子内の置換基X、Yが、ホウ素原子と結合してキレート環を形成する。

【0011】またさらに、一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートのうち、 $X-Ar-Y$ はプロトン供与体がプロトンを2個放出してなる基を表し、特に多官能芳香族カルボン酸または多価フェノール化合物が、プロトンを2個放出してなる基であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、前記一般式〔1〕で示されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒を、熱硬化性樹脂に配合してなる組成物である。

【0013】一般式〔1〕において、 $R_1 \sim R_4$ は、芳香環若しくは複素環を有する有機基又は1価の脂肪族基であり、それらは互いに同一であっても異なってもよい。このような基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、エチルフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基等が挙げることができる。また一般式〔1〕を構成するホスホニウム基としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム基、テトラトリルホスホニウム基、テトラエチルホスホニウム基、テトラメトキシホスホニウム基、テトラナフチルホスホニウム基、テトラベンジルホスホニウム基、エチルトリフェニルホスホニウム基、 n -ブチルトリフェニルホスホニウム基、2-ヒドロキシエチル

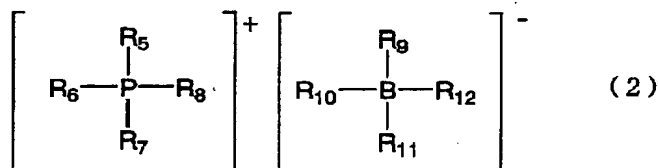
トリフェニルホスホニウム基、トリメチルフェニルホスホニウム基、メチルジエチルフェニルホスホニウム基、メチルジアリルフェニルホスホニウム基、テトラ- n -ブチルホスホニウム基等を挙げることができる。

【0014】式中Arは、置換基X、Yを分子内に有する芳香環若しくは複素環を含む基である。XおよびYは、1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一Ar分子内の置換基X、Yが、ホウ素原子と結合してキレート環を形成する。このような有機基 $X-Ar-Y$ を与えるプロトン供与体としては、Arが置換基X、Yを有していれば、その他の置換基については何ら限定されることはなく、3価以上のプロトン供与体も用いることが可能である。中でも、芳香族あるいは複素環式の多官能カルボン酸または多価フェノール類が特に好ましい。この場合の多価フェノールとは、ベンゼン環、ナフタレン環、その他の芳香族性の環に結合する水素原子が、2個以上水酸基に置換された化合物の総称である。

【0015】そのような多官能カルボン酸、多価フェノールの例としては、カテコール、サリチル酸、 α -フタル酸、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、3,4-ビフェノール、2-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、4-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、2,3-ピリジンジカルボン酸、2,2'-ビフェノール、1,8-ナフタル酸、2,2'-ビナフトール等の2価芳香族有機酸が挙げられる。また、レゾルシン、トリメリット酸、ピロメリット酸、2,2'-ビフェノール-3-カルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等の3価以上の芳香族多価有機酸類でも構わない。上記化合物が一例として挙げられるが、も

ちろんこれらに限定されるものではない。また、上記化合物の単独はもちろん2種以上の併用も可能である。

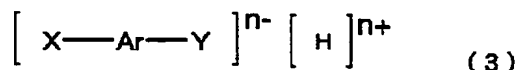
【0016】一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒において、 $X-Ar-Y$ で表される有機基が、ホウ素原子と結合してキレート環構造を形成して結合することにより、低温における触媒活性の抑制が、環状キレート構造を形成しないプロトン供与体の場合より一層効果的となり、常温において樹脂組成物のより長期間の安定保存が可能となる。



式中、 $R_5 \sim R_{12}$ は、芳香環若しくは複素環を有する有機基又は1価の脂肪族基であり、それらは互いに同一であつても異なつていてもよい。

【0019】

〔化3〕



式中、 Ar は、置換基 X 、 Y を分子内に有する芳香環若しくは複素環からなる基であり、 X および Y は、1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基である。また、 n は ($n \geq 2$) なる整数を表す。

【0020】一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒は、熱硬化性樹脂に配合された場合、常温においては触媒活性を示さないの、熱硬化性樹脂の硬化反応が進むことなく、成形時の高温において触媒活性が発現し、しかも一度発現すると従来の硬化促進剤よりも強い触媒活性を示して、熱硬化性樹脂を高度に硬化させる。

【0021】本発明において用いる潜伏性触媒は、1種のみ単独で使用するのみならず、2種以上を同時に配合して用いることも可能である。また本発明の目的を損なわない範囲で他の硬化促進剤と併用することもできる。

【0022】本発明中のテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒は、その潜伏性触媒によって硬化反応が促進されるすべての熱硬化性樹脂に対して有効であるが、従来よりホスフィンまたはホスホニウム塩触媒が有効である熱硬化性樹脂に対して特に有効である。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、特にフェノール樹脂またはカルボン酸無水物硬化剤を含むエポキシ樹脂や、マレイミド系樹脂を挙げることができる。これらの樹脂以外にも、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、アクリレート樹脂、アルケン樹脂等を挙げることができる。

【0017】一般式〔1〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒は、一般式〔2〕で表されるテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートと、一般式〔3〕で示されるキレート環構造を形成しうる2価以上の芳香族あるいは複素環式のプロトン供与体とを、バルクまたは有機溶媒中で150~250℃で反応させることにより、合成することが可能である。

【0018】

〔化2〕

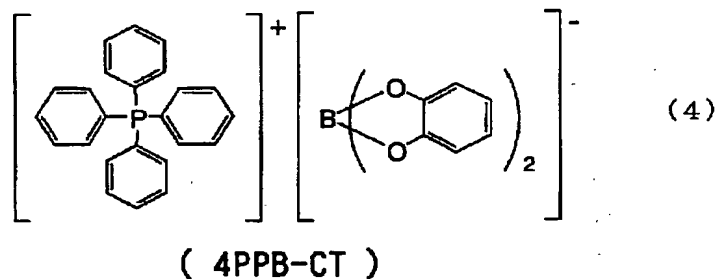
【0023】テトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒が特に有効なエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、4,4'-ビス(1,2-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(1,2-エポキシエチル)ビフェニルなどを挙げることができ、単独もしくは2種以上の併用も可能である。また、これらのエポキシ化合物に、さらに硬化剤として、フェノール類、酸無水物類、アミン類を併用することも可能である。

【0024】テトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートからなる潜伏性触媒が特に有効なマレイミド樹脂としては、例えば、 N,N' -*m*-フェニレンビスマレイミド、 N,N' -*p*-フェニレンビスマレイミド、 N,N' -*m*-トルイレンビスマレイミド、 N,N' -4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、 N,N' -4,4'-[3,3'-ジメチルビフェニレン]ビスマレイミド、 N,N' -4,4'-[3,3'-ジメチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、 N,N' -4,4'-[3,3'-ジエチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、 N,N' -4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、 N,N' -4,4'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、 N,N' -4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、 N,N' -4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、 N,N' -3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2,2-ビス-(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルホン、2,2-ビス-(4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルホンなどのマレイミド化合物またはこれらのマレイミド化

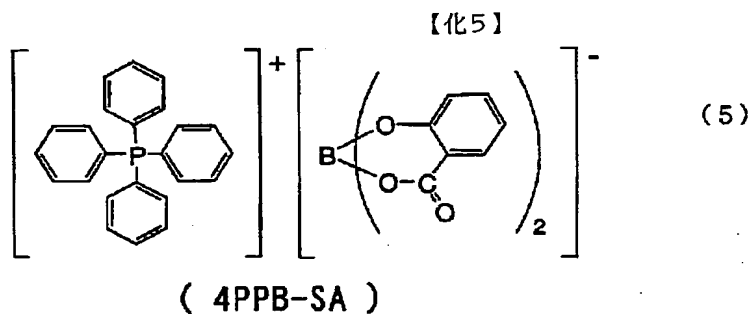
合物を芳香族アミン化合物や芳香族アリル化合物で変成したアミンまたはアリル変成マレイミド樹脂を挙げることができ、単独もしくは2種以上の併用も可能である。

【0025】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じてアルミナ、熔融シリカ、結晶シリカ、クレイ、タルク等の無機充填剤や、離型剤、難燃剤、カップリング剤等の従来公知の添加剤を配合することもできる。

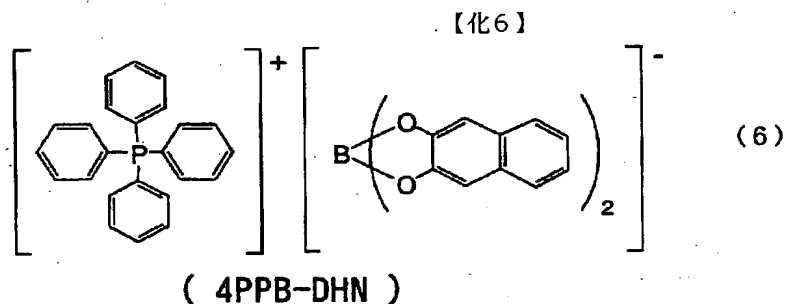
【0026】



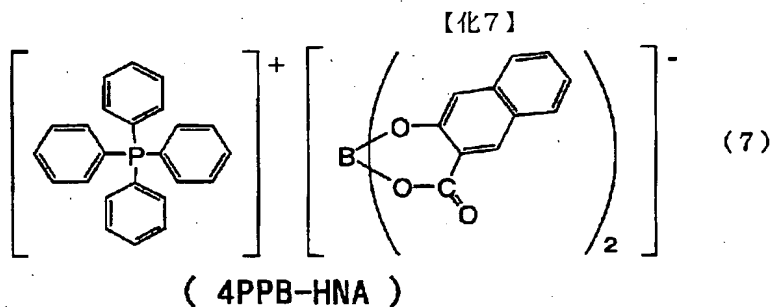
【0028】



【0029】



【0030】



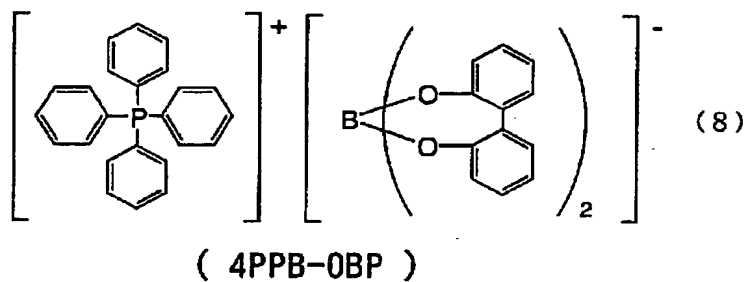
【0031】

【化8】

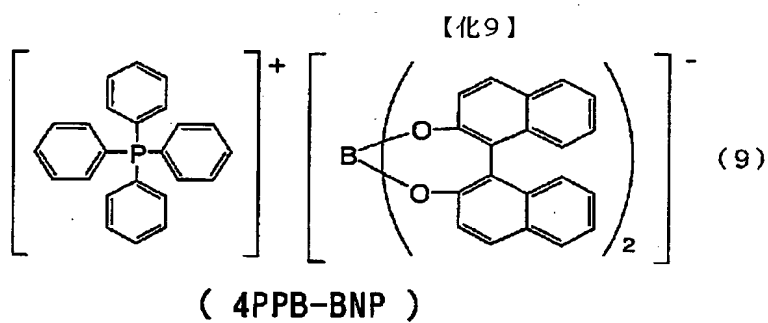
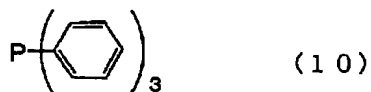
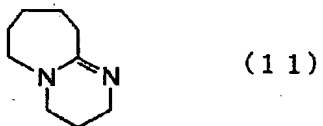
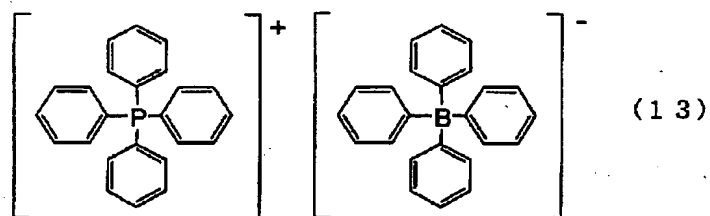
【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。実施例及び比較例において使用した触媒（硬化促進剤）の化学構造、及び略号を、以下にまとめて示す。

【0027】

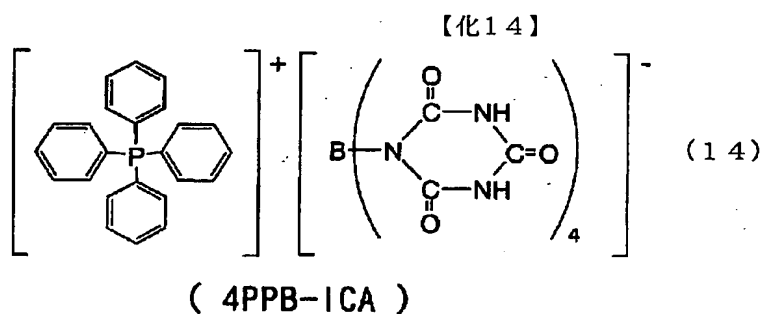
【化4】



【0032】

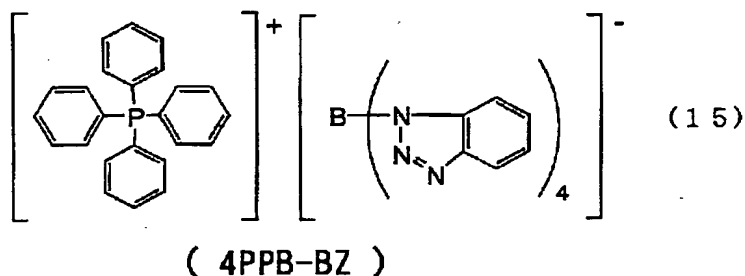
【0033】
【化10】【0034】
【化11】【0035】
【化12】【0036】
【化13】

【0037】



【0038】

【化15】



【0039】各種の触媒を熱硬化性樹脂中に配合して成形材料を調製し、潜伏性の評価を行なった。材料の評価には、スパイラルフロー、硬化トルク、および保存性（スパイラルフロー残存率）を測定したが、それぞれ下記の方法により行なった。

(1) スパイラルフロー

EMMI-I-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用い、金型温度175℃、注入圧力70kg/cm²、硬化時間2分の条件で測定した。スパイラルフローは流動性のパラメーターであり、値が大きいほど流動性が良好である。

【0040】(2) 硬化トルク

キュラストメーター（オリエンテック（株）製、JSRキュラストメーターPS型）を用い、175℃、90秒後のトルクを求めた。キュラストメーターにおけるトルクは硬化性のパラメーターであり、値の大きい方が硬化性は良好である。

【0041】(3) 保存性（スパイラルフロー残存率）成形材料を25℃にて7日および30日間保存した後、スパイラルフローを再測定し、材料調製直後に測定したスパイラルフローの初期値に対する百分率（スパイラルフロー残存率）を求め、保存性の指標とした。このスパイラルフロー残存率が大きい値を示すものほど、保存性は良好であることを表す。

【0042】（実施例1）軟化点65℃、エポキシ当量210のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EOCN-1025-65）67重量部、軟化点105℃、水酸基当量104のフェノールノボラック樹脂（住友デュレズ（株）製、PR-51470）33重量部、潜伏性触媒として一般式〔4〕で示される4PPB-CT（テトラフェニルホスホニウムビス（カテコラト）ボレート）を3.5重量部、溶融シリカ300重量部、及びカルナバワックス2重量部を配合し、90℃で8分間ロール混練して成形材料を得た。この成形材料のスパイラルフローは77cm、硬化トルクは77kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は95%、25℃・30日後の残存率は90%であった。

【0043】（実施例2）潜伏性触媒として一般式

〔5〕で示される4PPB-SA（テトラフェニルホスホニウムビス（サリチラト）ボレート）を3.8重量

部配合した以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは80cm、硬化トルクは81kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は96%、25℃・30日後の残存率は92%であった。

【0044】（実施例3）潜伏性触媒として一般式

〔6〕で示される4PPB-DHN（テトラフェニルホスホニウムビス（2,3-ジオキシナフタレン）ボレート）を4.1重量部配合した以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは77cm、硬化トルクは80kgf・cmであった。また、25℃・7日あいだ保存後のスパイラルフロー残存率は96%、25℃・30日後の残存率は91%であった。

【0045】（実施例4）潜伏性触媒として一般式

〔7〕で示される4PPB-HNA（テトラフェニルホスホニウムビス（3-オキシ-2-ナフトエート）ボレート）を4.4重量部配合した以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは81cm、硬化トルクは78kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は97%、25℃・30日後の残存率は93%であった。

【0046】（実施例5）潜伏性触媒として一般式

〔8〕で示される4PPB-OBP（テトラフェニルホスホニウムビス（2,2'-ジオキシビフェニル）ボレート）を4.4重量部配合した以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは80cm、硬化トルクは75kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は96%、25℃・30日後の残存率は90%であった。

【0047】（実施例6）潜伏性触媒として一般式

〔9〕で示される4PPB-BNP（テトラフェニルホスホニウムビス（1,1'-ビ-2-オキシナフタレン）ボレート）を5.6重量部配合した以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは85cm、硬化トルクは81kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は97%、25℃・30日後の残存率は91%であった。

【0048】(比較例1)触媒として一般式[10]で示されるトリフェニルホスフィンを用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは71cm、硬化トルクは73kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は64%、25℃・30日後の残存率は53%であった。

【0049】(比較例2)触媒として一般式[11]で示される1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは70cm、硬化トルクは71kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は60%、25℃・30日後の残存率は48%であった。

【0050】(比較例3)触媒として一般式[12]で示される2-メチルイミダゾールを用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは73cm、硬化トルクは75kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は67%、25℃・30日後の残存率は58%であった。

【0051】(比較例4)触媒として一般式[13]で示されるテトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボレートを用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは78cm、硬化トルクは61kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は95%、25℃・30日後の残存率は83%であった。

【0052】(比較例5)触媒として一般式[14]で示される4PPB-ICA(テトラフェニルホスホニウム-テトラキス(イソシアヌラト)ボレート)を用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは70cm、硬化トルクは73kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は93%、25℃・30日後の残存率は76%であった。

【0053】(比較例6)触媒として一般式[15]で示される4PPB-BZ(テトラフェニルホスホニウム-テトラキス(ベンゾトリアゾラト)ボレート)を用いた以外は、実施例1と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは74cm、硬化トルクは70kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は91%、25℃・30日後の残存率は71%であった。

【0054】実施例1～6及び比較例1～6の結果を、それぞれ表1及び表2にまとめて示した。

【表1】

配合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
	67	67	67	67	67	67
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (EOCN-1025-56)	33	33	33	33	33	33
フェノールノボラック樹脂 (PR-51470)	300	300	300	300	300	300
遮光シリカ	2	2	2	2	2	2
カルナバックス	3.5	—	—	—	—	—
4PPB-GT	—	—	—	—	—	—
4PPB-SA	—	3.8	—	—	—	—
4PPB-DHN	—	—	4.1	—	—	—
4PPB-HNA	—	—	—	4.4	—	—
4PPB-OBP	—	—	—	—	4.4	—
4PPB-BNP	—	—	—	—	—	5.6
スパイラルフロー (cm)	77	80	77	81	80	79
硬化トルク (kgf・cm)	77	81	80	78	75	76
25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	95	96	96	97	96	94
25℃・30日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	90	92	91	93	90	91

【0055】

【表2】

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
オルソクレゾール/ポラック型エポキシ樹脂 (EOCN-1025-56)	67	67	67	67	67	67
フェノール/ポラック樹脂 (PR-51470)	33	33	33	33	33	33
溶融シリカ	300	300	300	300	300	300
カルナバワックス	2	2	2	2	2	2
トリフェニルホスフィン	0.8	—	—	—	—	—
1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン	—	0.3	—	—	—	—
2-メチルイミダゾール	—	—	0.3	—	—	—
テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート	—	—	—	4.0	—	—
4PPB-ICA	—	—	—	—	3.3	—
4PPB-BZ	—	—	—	—	—	2.7
スパイラルフロー (cm)	71	70	73	78	70	74
硬化トルク (kgf・cm)	73	71	75	61	73	70
25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	64	50	67	95	93	91
25℃・30日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	53	48	58	83	76	71

【0056】実施例1～6の樹脂組成物は、いずれも製造直後の流動性は適切で良好であり、また25℃・7日間はもちろん、25℃・30日間保存後においても、すべて90%以上のスパイラルフロー値を示し、長期の保存安定性に優れていることが分かる。また、硬化トルクも高い値を示し良好であった。

【0057】これに対して、比較例1～3の樹脂組成物は、硬化トルクにおいては実施例同等の良好な値を示すものの、スパイラルフロー残存率は25℃・30日後では60%以下、25℃・7日後でも70%以下の低いレベルにとどまった。また、比較例4では、スパイラルフローやスパイラルフロー残存率では比較的良好な値を示すものの、硬化トルクは実施例に比べて低く、硬化性が

悪かった。さらに、比較例5～6は、スパイラルフロー、硬化トルク、25℃・7日後のスパイラルフロー残存率では比較的良好な値を示すものの、25℃・30日後のスパイラルフロー残存率では実施例に比べて低い値であった。

【0058】(実施例7) 融点105℃、エポキシ当量185のテトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、YX-4000H)52重量部、軟化点95℃、水酸基当量177のバラキシレン型フェノール樹脂(三井東圧化学(株)製、XL-225)を48重量部、潜伏性触媒として一般式[4]で示される4PPB-CTを3.5重量部、溶融シリカ800重量部、及びカルナバワックス2重量部を配合し、90℃で8分間ロール混練して成形材料を調製した。この成形材料のスパイラルフローは97cm、硬化トルクは91kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は91%、25℃・30日後の残存率は83%であった。

【0059】(実施例8) 潜伏性触媒として一般式[5]で示される4PPB-SAを3.8重量部配合した以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは105cm、硬化トルクは88kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は90%、25℃・30日後の残存率は83%であった。

【0060】(実施例9) 潜伏性触媒として一般式[6]で示される4PPB-DHNを4.1重量部配合した以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは110cm、硬化トルクは90kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は92%、25℃・30日後の残存率は87%であった。

【0061】(実施例10) 潜伏性触媒として一般式[7]で示される4PPB-HNAを4.4重量部配合した以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは109cm、硬化トルクは86kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は94%、25℃・30日後の残存率は86%であった。

【0062】(実施例11) 潜伏性触媒として一般式[8]で示される4PPB-OBPを4.4重量部配合した以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは99cm、硬化トルクは90kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は91%、25℃・30日後の残存率は81%であった。

【0063】(実施例12) 潜伏性触媒として一般式[9]で示される4PPB-BNPを5.6重量部配合した以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは104

cm、硬化トルクは91kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は94%、25℃・30日後の残存率は82%であった。

【0064】(比較例7)触媒として一般式[10]で示されるトリフェニルホスフィンを用いた以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは86cm、硬化トルクは89kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は59%、25℃・30日後の残存率は43%であった。

【0065】(比較例8)触媒として一般式[11]で示される1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを用いた以外は実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは84cm、硬化トルクは84kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は51%、25℃・30日後の残存率は40%であった。

【0066】(比較例9)触媒として一般式[12]で示される2-メチルイミダゾールを用いた以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは81cm、硬化トルクは88kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は55%、25℃・30日後の残存率は41%であった。

【0067】(比較例10)触媒として一般式[13]で示されるテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを用いた以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは204cm、硬化トルクは38kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は98%、25℃・30日後の残存率は86%であった。

【0068】(比較例11)触媒として一般式[14]で示される4PPB-ICAを用いた以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは101cm、硬化トルクは90kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は91%、25℃・30日後の残存率は76%であった。

【0069】(比較例12)触媒として一般式[15]で示される4PPB-BZを用いた以外は、実施例7と同じ配合・操作により成形材料を調製した。得られた材料のスパイラルフローは96cm、硬化トルクは87kgf・cmであった。また、25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率は89%、25℃・30日後の残存率は70%であった。

【0070】実施例7～12及び比較例7～12の結果を、それぞれ表3及び表4にまとめて示した。

【表3】

表 3

配 合	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂 (YX-4000H)	52	52	52	52	52	52
パラキシレン型フェノール樹脂 (XL-225)	48	48	48	48	48	48
球状消泡シリカ	800	800	800	800	800	800
カルナバックス	3	3	3	3	3	3
4PPB-CT	3.5	—	—	—	—	—
4PPB-SA	—	3.8	—	—	—	—
4PPB-DHN	—	—	4.1	—	—	—
4PPB-HNA	—	—	—	4.4	—	—
4PPB-OBP	—	—	—	—	4.4	—
4PPB-BNP	—	—	—	—	—	5.6
スパイラルフロー (cm)	97	105	110	109	99	104
硬化トルク (kgf・cm)	91	88	90	86	90	91
25℃・7日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	91	90	92	94	91	94
25℃・30日間保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	83	83	87	86	81	82

【0071】

【表4】

表 4

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
配合						
テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂 (YX-4000H)	52	52	52	52	52	52
バラキシレン型フェノール樹脂 (XL-225)	48	48	48	48	48	48
溶融シリカ	800	800	800	800	800	800
カルオバワックス	3	3	3	3	3	3
トリフェニルホスフィン	0.8	—	—	—	—	—
1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン	—	0.3	—	—	—	—
2-メチルイミダゾール	—	—	0.3	—	—	—
テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート	—	—	—	—	—	—
4PPB-ICA	—	—	—	4.0	—	—
4PPB-BZ	—	—	—	—	3.3	—
スパイラルフロー (cm)	86	84	81	204	101	96
硬化トルク (kgf・cm)	89	84	88	38	90	87
25℃・7日保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	59	51	55	98	91	89
25℃・30日保存後のスパイラルフロー残存率 (%)	43	40	41	86	76	70
材料特性						

【0072】実施例7～12の樹脂組成物は、いずれも製造直後の流動性は適切で良好であり、また25℃・7日間はもちろん、25℃・30日間保存後においても、すべて80%以上のスパイラルフロー値を示し、長期の保存安定性に優れていることが分かる。また、硬化トルクも高い値を示し良好であった。

【0073】これに対して、比較例7～9の樹脂組成物は、硬化トルクにおいては実施例同等の良好な値を示すものの、スパイラルフロー残存率は25℃・30日後では50%以下、25℃・7日後でも60%以下の低いレベルにとどまった。また、比較例11では、スパイラルフローやスパイラルフロー残存率では比較的良好な値を示すものの、硬化トルクは実施例に比べて低く、硬化性が悪かった。また、比較例11～12は、スパイラルフロー、硬化トルク、25℃・7日後のスパイラルフロー残存率では比較的良好な値を示すものの、25℃・30日後のスパイラルフロー残存率は、実施例に比べて低い値であった。

【0074】

【発明の効果】本発明で用いられる潜伏性触媒は、常温においては触媒作用を発現することなく、加熱時には優れた触媒作用を発揮する。これを用いた熱硬化性樹脂組成物は、長期間にわたって安定に保存することが可能であり、また、成形時には加熱によって速やかに硬化し、良好な成形性及び高品質な成形品を与える。本発明による潜伏性触媒を配合してなるエポキシ樹脂及びマレイミド樹脂の組成物は、特に電子電気部品用として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 大久保 明子
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 小林 稔
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内